

ELEMENTOS HISTÓRICOS DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

André Luis Bonfim Bathista e Silva

Instituto de Física de São Carlos – Universidade de São Paulo
Av. Trabalhador São Carlense 400, CEP 13560-970, caixa postal 369, centro, São Carlos – SP

Ficha Catalográfica

Capa: Bathista, A. L. B. B. S, Colnago, L. A.

Editor: Bathista, A. L. B. B. S, Colnago, L. A.

Organização: Bathista, A. L. B. B. S, Colnago, L. A.

Arte: André Luis Bonfim Bathista e Silva

Bathista, A. L. B. B. S, Colnago, L. A.
Elementos Históricos de Ressonância Magnética Nuclear, São Carlos 2004
50 páginas
Ressonância Magnética Nuclear. Título

Instituto de Física de São Carlos - Universidade de São Paulo
Av. Trabalhador São Carlense 400 – Centro, CEP 13560 – 970
São Carlos - SP

Erro! Indicador não definido.

1.0 INTRODUÇÃO 6
2 PARÂMETROS DE RMN: A BASE TEÓRICA DA RMN FOI ESTUDADA MUITO ANTES DA OBSERVAÇÃO DO PRIMEIRO ESPECTRO. 7
2.1 EFEITO ZEEMAN 7
2.2 FREQÜÊNCIA DE LARMOR 8
2.3 EXPERIMENTO DE STERN-GERLACH: A descoberta do momento magnético 9
2.4 SPIN 11
2.5 Breit 11
2.6 J TOTAL 12
2.7 CONSTANTE MAGNETOGÍRICA 12
2.8 ANÁLISE DE FOURIER 13
3 PIONEIROS DA RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR 14
3.1 Isaac Rabi 14
3.2 Félix Bloch 17
3.3 Gorte e Broer 17
3.4 Zavoisky 17
3.5 Purcell, Torrey, Pound, Bloch e Bloemberg 18
3.6 Nafe, Nelson e Rabi 18
3.7 Bloemberg, Purcell e Pound 19
3.8 Tomas, Driscoll e Hipple 19
3.9 Anatole Abragam 20
3.10 Abragam e Pryce 20
3.11 Knitght 20
3.14 Hahn 20
3.15 Carr-Purcell 22
3.16 Bloch e Purcell. 23
4 Primeiro Espectrômetro. 23
5 Ernest e Anderson 23
6 Espectrômetro com FT 24
7 Lauterbur e Mansfield 24
8 RMN de Duas dimensões. 24
9 EQUAÇÕES DE BLOCH 24
10 MODELOS DE CAMADAS / Nº MÁGICOS 25
11 L. D. LANDAU 26
12 PROTEÇÃO MAGNÉTICA NUCLEAR EM ÁTOMOS E MOLÉCULAS 26
14 DESLOCAMENTO QUÍMICO 29
15 EFEITO OVERHAUSER NUCLEAR-NOE 30
17 TÉCNICAS DE RMN NO ESTADO SÓLIDO 34
18 DUPLA RESSONÂNCIA 36
19 POLARIZAÇÃO CRUZADA 37
20 DESACOPLAMENTO DIPOLAR 39
21 COMBINAÇÃO DAS TRÊS TÉCNICAS 40
22 ECHO QUADRUPOLAR EM SÓLIDOS 40
23 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA CONTEMPORÂNEA 43
24 AGRADECIMENTOS: 45
25 REFERÊNCIAS: 45

Keywords: Spectroscopy; History, didactic material

Resumo

Com esta pesquisa, objetivou-se fazer um levantamento histórico dos fundamentos da Ressonância Magnética Nuclear (RMN). Geralmente os tópicos da RMN são encontrados de forma resumida em livros e artigos científicos relacionados com a espectroscopia. As dúvidas que vão surgindo em cursos de graduação e pós-graduação estão relacionadas com os efeitos físicos da RMN e sua parte histórica, essas dúvidas, surgem devido a heterogeneidade dos pesquisadores serem de diversas áreas do conhecimento. A RMN é uma das espectroscopia que mais cresce em números de usuários no meio científico. Por este motivo um grande número de trabalhos científicos vem sendo publicados em eventos e revistas especializadas. A elaboração e divulgação deste trabalho será importante, não somente para os iniciantes, como também para aqueles que já possuem experiência em RMN. O conteúdo deste trabalho trata de maneira mais possível a organização de informações sobre a descoberta de cada elemento físico que compõe os fundamentos da RMN. bem como seus inventores descrevendo cronologicamente as descobertas e as publicações que surgiram na corrida da edificação da nova espectroscopia. Este estudo poderá ser utilizado como material didático alternativo para alunos dos diversos cursos de Graduação e Pós-graduação que envolvam a Ressonância Magnética Nuclear.

Com 19 ilustrações

1.0 Introdução

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) é uma das espectroscopia que mais cresce em números de usuários no Brasil. Por este motivo o número de trabalhos e cursos vem crescendo a cada evento realizado pela AUREMN (Associação de Usuários de Ressonância Magnética Nuclear). Geralmente os tópicos de RMN são encontrados de forma incompleta em livros e artigos relacionados com a espectroscopia, o que pode dificultar a aprendizagem do iniciante. As dúvidas que vão surgindo em cursos estão relacionado com os efeitos físicos e a parte histórica da física que os descrevem. Essas dúvidas, surgem devido a heterogeneidade dos pesquisadores que utilizam desta espectroscopia de serem de diversas áreas do conhecimento. Este trabalho trata de pequenos detalhes da RMN necessários para aqueles que pretendem entender esta importante metodologia utilizando alguns relatos históricos dos elementos da Ressonância Magnética Nuclear bem como seus inventores descrevendo cronologicamente as descobertas e as publicações que surgiram na corrida da edificação da nova espectroscopia. A elaboração e divulgação deste trabalho terá uma ajuda inestimável, não somente para os iniciantes, como também para aqueles que já possuem experiência em RMN, mas que nunca tiveram esta informações em seus estudos básicos. O conteúdo deste trabalho tenta trazer de maneira mais adequada a organização dos elementos da RMN. Os elementos da RMN referenciados historicamente são: Efeito Zeeman 1902, Freqüência de Larmor 1897, Stern-Gerlach 1943 (A descoberta do momento magnético), Spin (1926, Krönig; 1927, Pauli), *J* total (1937, T. Schmidt, acoplamento spin-órbita), Constante Magnetogírica (1949, Gardner e Purcell), Análise de Fourier, Deslocamento Químico e Os Pioneiros da RMN: Isidor Isaac Rabi, Immanuel Estermann, Otto Stern, Kellogg, J.R. Zacharias, Bloch, Luis Walter Alvarez, Zavoisky, Henry Cutler Torrey, W. W. Hansen, Pound, John Elliot Nafe, Edward B. Nelson, Anatole Abragam, E. L. Hahn. Este trabalho

também poderá ser utilizado como material didático alternativo para alunos, de Graduação e Pós-graduação de cursos que envolvam a Ressonância Magnética Nuclear. Neste trabalho os alunos de Química, Física, Matemática, Medicina, Farmácia, Biologia e áreas afins poderão ter em mãos informações sobre a descoberta de cada elemento físico que compõe os fundamentos da RMN[1].

2 Parâmetros de RMN: A Base Teórica da RMN foi Estudada Muito Antes da Observação do Primeiro Espectro.

2.1 Efeito Zeeman

Em 1902, O Prêmio Nobel de Física foi concedido aos físicos holandês Pieter Zeeman (1865-1943) e Hendrick Antoon Lorentz (1853-1928) por suas investigações sobre o efeito do magnetismo sobre a radiação eletromagnética. Em 1895, Lorentz publicou um trabalho intitulado *Versuch einer Theorie der eletrischen und optichen Erscheinungen in bewegten kórpern*, no qual apresentou a famosa **teoria das partículas carregadas**, denominadas por ele de **íons**, com o qual afirmou que são as oscilações dessas “partículas” constituintes dos corpos ponderáveis as responsáveis pela emissão do espectro luminoso de alguns deles. Portanto, sendo isso verdade, Lorentz afirmou ainda que, se tais corpos fossem colocados em uma região contendo um campo magnético, aquelas oscilações deveriam sofrer alterações, provocando modificação no espectro luminoso, de tal modo que cada linha espectral emitida na ausência do campo magnético seria decomposta em três linhas por interferência desse referido campo. E mais ainda, continuou Lorentz com o seu raciocínio, quando a observação é feita na direção do campo magnético, aparecerão apenas duas linhas polarizadas circularmente e em sentido inverso uma da outra; quando a observação é feita perpendicularmente ao campo, aparecerão três linhas, sendo a central polarizada linearmente à direção do campo (componente π), e as duas extremas, polarizadas também linearmente,

porém perpendicularmente à direção do campo (componente σ); essa denominação deriva da palavra alemã **senkrecht** que significa perpendicular. Em 1896, Zeeman publicou um trabalho na *Verhandlungen der physikalischen Gesellschaft zu berlin* 7 (p. 128), no qual confirmou experimentalmente as previsões que seu professor Lorentz fizera em 1895, da ação do campo magnético sobre as linhas espectrais. Em sua experiência, Zeeman usou uma bobina de Rühmkorff de corrente de 27 Ampères e uma grade de difração de Rowland de 44.983 linha/polegadas. Com esse equipamento, observou que a linha D do sódio (Na) separava-se em três, quando uma amostra desse elemento químico era colocado na região de forte campo magnético. Este fenômeno ficou mundialmente conhecido como **efeito Zeeman normal** [2].

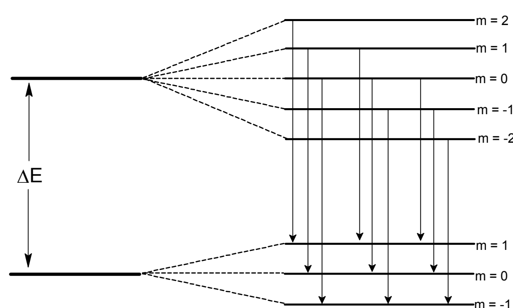


Figura 1: Efeito Zeeman normal: das 15 transições possíveis entre os estados l = 2 e l = 1, separadas pelo campo magnético, ocorrem apenas 9, correspondendo a $\Delta m = m_i - m_f$ = -1, 0, 1, sob a forma de três linhas. Referência [3] .

Em 1921, Lorentz (1853-1928; PNF[1], 1902) publicou um artigo na *Physica* 1 (p. 228) em comemoração aos 25 anos da descoberta do efeito Zeeman [2].

2.2 Freqüência de Larmor

Em 1897, o físico inglês Joseph Larmor (1857-1942) demostrou que o efeito de um campo magnético sobre partículas carregadas que descrevem órbitas circulares era o de superpor à freqüência precessional em torno do campo externo, conhecida desde então como

[1] Prêmio Nobel de Física.

Freqüência de Larmor. Foram inúmeros os cientistas que deram continuidade ao seu trabalho. Veja a demonstração deste exemplo na Figura 2.

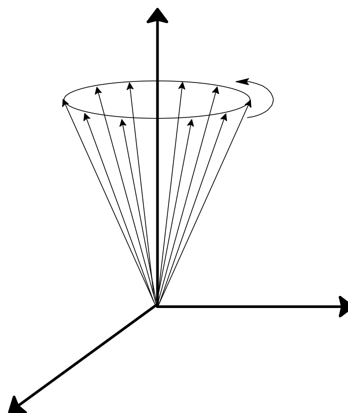


Figura 2: freqüência de precessão de Larmor.

A expressão da frequência de Larmor do movimento de precessão nuclear é

$$\nu = \omega_0/2\pi$$

em 1921, Landé publicou um trabalho na *Zeitscrift für Physik* 7 (p. 398), no qual propôs uma modificação na freqüência de Larmor ν_L para poder explicar a anomalia que encontrara para a razão magnetogírica do elétron atômico na presença de um campo magnético externo. No entanto, Landé não foi capaz de apresentar uma base teórica para essa modificação proposta [2].

2.3 Experimento de Stern-Gerlach: A Descoberta do Momento Magnético.

Em 1943, o Prêmio Nobel de Física foi concedido ao físico alemão Otto Stern (1888-1969) por seus trabalhos pioneiros sobre o método do feixe atômico e a conseqüente descoberta do momento magnético do próton. As primeiras experiências com feixes atômicos foram realizadas por Stern e seu colega, o físico alemão Walther Gerlach (1899-1979), nas

quais foi possível medir o momento magnético de átomos, fazendo passar um feixe de átomos de prata (Ag) por uma região de campo magnético não uniforme $\vec{B}$. Assim, os átomos que tinham o momento magnético $\vec{\mu}$ paralelo ao campo magnético externo se dirigiam para um lado, e os que tinham $\vec{\mu}$ antiparalelo se dirigiam para o lado oposto. Através do afastamento entre as marcas deixadas pelos átomos de Ag em uma placa situada em uma das extremidades do equipamento que gerava $\vec{B}$, foi possível a esses dois físicos medirem $\vec{\mu}_{Ag}$. O resultado dessas experiências, conhecido como a experiência de Stern-Gerlach [4, 5], foi publicado, em 1921, na *Zeitscrhift Für Physik 7*; 8 (p.249; 110), em 1922, também na *Zeitscrhift Für Physik 9* (p.349; 353) e, em 1924, nos *Annalen der Physik 74* (p. 673). Em 1933, Stern e o físico alemão Immanuel Estermann apresentaram na *Zeitscrhift Für Physik 85* (p.17) o resultado de uma experiência, na qual mediram o momento magnético do próton, usando a mesma técnica do desvio de um feixe molecular por campos magnéticos variáveis (Figura 3) [2].

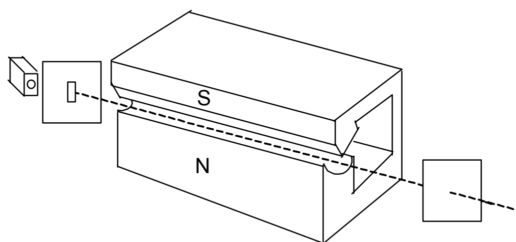


Figura 3: Aparelho de Stern-Gerlach. O campo entre os dois pólos do imã aparece indicada pelas linhas de campo desenhadas em uma das extremidades do imã. A intensidade do campo aumenta na direção z positiva (N→S para cima). Ref. [4, 5] .

Em 1949, Gardner e Purcell apresentaram, na *Physical Review 76* (p. 1262), o resultado de uma experiência na qual determinaram a **momento magnético (μ) do Próton** [6]

2.4 SPIN

Em 1926, Krönig apresentou na *Nature* 117 (p. 550) a idéia que tivera, em 1925, sobre spin do elétron.

Em 1924, Pauli explicou a interação hiperfina de alguns espectros atômicos, postulando que certo núcleos atômicos se comportam microímãs girantes e que tem momento angular quantizado associado à um momento magnético.

Em 1927, Pauli publicou um trabalho na *Zeitscrift für Physik* 43 (p. 601), no qual apresentou um modificação da equação de Scrödinger incluindo na mesma, de maneira *ad hoc*, o spin do elétron. Nesse trabalho Pauli considerou a função de onda Schroedinger para o elétron como dependendo das coordenadas espaciais e de spin. Foi nesse trabalho que Pauli representou o spin ($\vec{S}$) por matrizes 2 x 2. Embora esse modelo de Pauli dera resposta razoável à interpretação quântica do spin, falhava ao tentar combinar a "rotação intrínseca" do elétron com a Relatividade Restrita. Hoje podemos visualizar, além de ser um número quântico das partículas elementares como também propriedade associada a um movimento de rotação intrínseco da partícula. E neste caso mede, em unidade h/2π, o momento angular. As partículas elementares conhecidas podem ter spin inteiro (nulo inclusive) ou fracionário. As primeiras são bósons e as segundas férmions. Os mésons π tem spin nulo; o elétron, o pósitron, o próton, o nêutron, o neutrino, tem spin ½ ; o fóton tem spin = 1; o gráviton, spin = 2. O spin de cada partícula é invariável. Num átomo, os spins dos elétrons da nuvem eletrônica tem importante papel, não só na determinação das características dos espectros, mas também na teoria da ligação química[1, 2].

2.5 Breit

Em 1947, G, Breit faz uma nota de divulgação na *Physical Review* 72 (984), a qual menciona uma pergunta "*Does the electron Have an Intrinsinc Magnetic Moment*" [5]

2.6 J *TOTAL*

Em 1937, T. Schmidt usou a analogia das camadas fechadas atômicas para sugerir que as forças nucleares podem causar um acoplamento spin-órbita, chegando a usar esta idéia para explicar os momentos de dipolos magnéticos dos núcleos com núcleons ímpares. Esse acoplamento impunha limites para o número quântico angular **total J**, limites esses que ficaram conhecidos como limites ou linhas de Schmidt[1, 2].

2.7 Constante Magnetogírica

Em 1937, S. J. Barnett apresentou na *The American Physics Teacher 5* (1-6), modelos ilustrativos para efeitos magnetogíricos e o momento de inércia do elétron. A revista de publicação é semelhante a *Revista Brasileira do Ensino de Física*, veja nas figuras abaixo como era a representação de Barnett

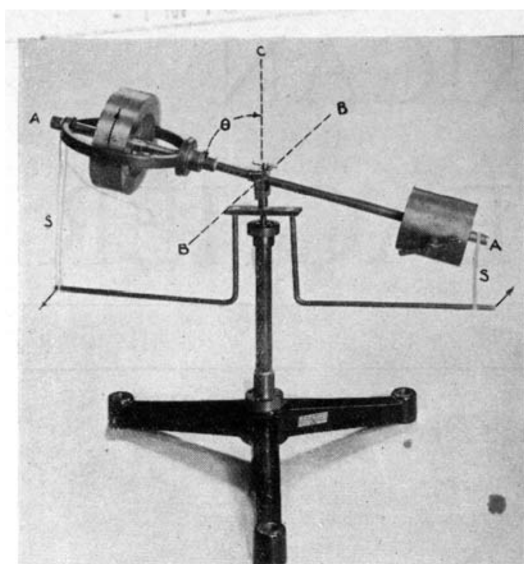


Figura 4: Modelo para ilustrar a magnetização por rotação. Este foi o primeiro modelo descrito pelo Professor Barnett, o qual utilizou por muitos anos em suas aulas ministradas. Ref. [7].

A figura 4 representa uma leve modificação de um tipo comum de giroscópio. Segundo descreve o experimento, o cilindro superior à esquerda pode ser girado rapidamente sobre o eixo *A*; e conseqüentemente, podemos conseguir o momento angular sobre o eixo *A* [7].

2.8 Análise de Fourier

Em 1807, Fourier comunicou à Academia Francesa de Ciências uma memória sobre a difusão do calor em corpos de formas especiais (retângulo, anel, esfera, cilindro e prisma), baseada na equação de difusão:

$$\frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} = k \frac{\partial v}{\partial t}$$

Observe-se que os examinadores desse trabalho designados pela Academia para estudar essa publicação, foram os matemáticos franceses Gaspard Monge, Sylvetre François Lacroix, Pierre Simon, Marquês de Laplace e Joseph Louis, Conde de Lagrange; os três primeiros foram favoráveis à sua publicação, porém, Lagrange foi contra. O argumento usado foi o de simplesmente rejeitar a função apresentada por Fourier para expressar a condição inicial da temperatura:

$$f(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} f(t)dt + \frac{1}{\pi} \sum_{r=1}^{\infty} [\cos rx +$$

$$\int_{-\pi}^{\pi} f(t) \cos rt dt + \operatorname{sen} rx \int_{-\pi}^{\pi} f(t) \operatorname{sen} rt dt]$$

por não acreditar que as funções pudessem ser representadas por ‘séries trigonométricas’. Lagrange mantinha essa opinião desde a década de 1750, quando trabalhou no problema da corda vibrante [8].

Em 1822, Fourier publicou seu famoso livro *Théorie Analytique de la Chaleur* (teoria analítica do Calor). Nesse livro há dois importantes aspectos pioneiros. Pela primeira vez uma equação física foi examinada sob o ponto de vista da consistência das unidades físicas das grandezas nelas envolvidas, podendo então Fourier ser considerado o iniciador da Análise Dimensional; e , também, pela primeira vez, um fenômeno físico foi estudado no âmbito matemático, o mais geral possível, através de uma equação diferencial. Onde é oportuno observar que na solução de sua equação, Fourier encontrou as hoje famosas **séries de Fourier**, envolvendo as funções trigonométricas[8].

Em 1936, Margenau e W. W. Watson publicaram um artigo no *Review of Modern Physics* 8 (p. 22), no qual estudaram a forma de linhas espectrais por intermédio da Teoria da Integral de Fourier, desenvolvida em 1933 nos trabalhos, independentes, de Weisskopf e Lenz [9].

3 Pioneiros da Ressonância Magnética Nuclear

3.1 Isaac Rabi

Em 1934, Rabi e seus colaboradores, os físicos norte-americanos J.M.B. Kellogg e J.R. Zacharias, apresentarm na *Physical Review 46* (p.157) o resultado de uma experiência, na qual mediram o momento magnético do próton , usando a técnica de Stern. A partir de 1935, Rabi começou a fazer medidas dos momentos magnéticos nucleares e, para isso, aperfeiçoou aquela técnica, combinando-a com o **Princípio de Ressonância Magnética** [2, 10].

Em 1937, o físico austro-norte-americano Isidor Isaac Rabi (1898-1988) apresentou na *Physical Review* 51 (p. 652) uma nova técnica para medir momentos magnéticos nucleares. Nessa técnica, dois campos magnéticos fortes não homogêneos desviam um feixe molecular em sentidos opostos, produzindo um efeito de focalização. Por outro lado, no meio da trajetória do feixe, um campo magnético forte homogêneo produz uma precessão larmoriana nos núcleos das moléculas do feixe, no mesmo instante em que um campo magnético alternado fraco é aplicado ao feixe. Assim, se esse campo estiver em ressonância com a freqüência da precessão larmoriana, o núcleo ressonante é lançado fora de sua trajetória normal. Essa técnica de Rabi ficou conhecida como Ressonância Magnética Nuclear (Nuclear Magnetic Resonance) [11]. Veja como foi a descrição do seu trabalho naquela época

> *"The nonadiabatic transitions which a system angular momentum J makes in a magnetic field which is rotating about an axis inclined respect to the field are calculated. It is shown that the effects depend on the sign of the magnetic moment of the system. We therefore have an absolute method for measuring the sign and magnitude of the moment of any system. Applications to the magnetic moment of the neutron, the rotational moment of molecules, and the nuclear moment of atoms which no extra-nuclear angular momentum are discussed."*
>
> I.I. Rabi [11]

Rabi e seus colaboradores, os físicos Zacharias, S. Millman e Polykarp Kush (1911-1993) realizaram experiências nas quais mediram o momento magnético do Lítio (^{7}Li), e que foram relatadas, em 1938, na *Physical Review 53* (p.318) divulgando um artigo que mostrou sem dúvida a primeira observação de RMN [12] , figura 7.

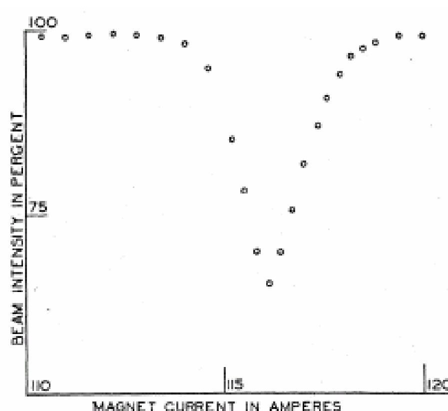


Figura 7: curva apresentada refocalização da intensidade dos feixes a vários valores dos campos. Um ampére corresponde a 18.4 gauss. A frequência de oscilação do campo foi constante a 3.518 x 10^6 ciclos por segundo (Hz). Ref. [12].

E em 1939, na *Physical Review 55* (p. 526) os resultados experimentais foram um pouco mais elaborados veja abaixo os detalhes do trabalho por eles publicado e das Figuras 8, 9 e 10[13].

"A new method of measuring nuclear or other magnetic moment is described. The method, which consists essentially in the measurement of Larmor frequency in known magnetic fields, is of very general application and capable of the highest precision in absolute and relative measurements."

- Rabi, Millman, Kush e Zacharias [13]

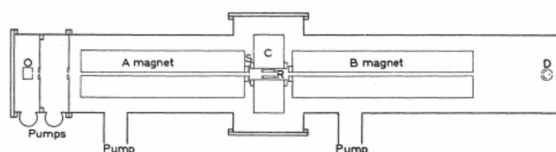


Figura 8: diagrama esquemático do aparelho utilizado por eles, consistia de dois magnetos sucessivos, o qual produz um campo magnético não-homogêneo e de gradientes opostos. Ref. [13].

As amostras por eles utilizadas foram os sais alcalinos LiCl e NaF, as quais podemos ver os resultados do experimento pela figuras 9 e 10 respectivamente

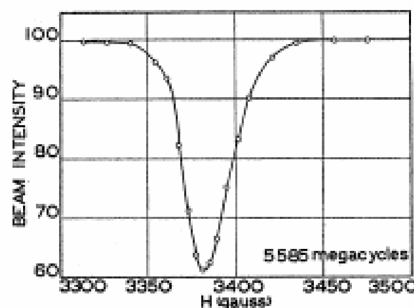


Figura 9: curva de ressonância do ^{7}Li observado no LiCl. Ref. [13] – g =2.167 e μ = .82

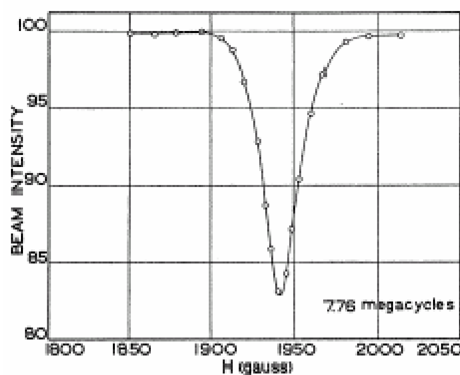


Figura 10: curva de ressonância do ^{19}F observado no NaF. Ref. [13] – g =2.62 e μ = 5.243

Em 1944, o Prêmio Nobel de Física foi concedido para Rabi por seus trabalhos pioneiros sobre Ressonância Magnética Nuclear. Estimulado pelos físicos alemães Otto Stern e Immanuel Estermann, em 1933 na qual foi medido o momento magnético do Próton.

3.2 Félix Bloch

Em 1939, Bloch e o físico norte americano Luis Walter Alvarez (1911-1988; PNF, 1968) mediram o momento magnético do neutrôn, usando uma adaptação da técnica de Rabi (1937) a um intenso feixe de neutrôns oriundos de um cíclotron. O desvio magnético da técnica de Rabi foi substituído por um efeito de "polarização" desse feixe[2].

3.3 Gorte e Broer

Em 1942, Cornelis Jacobus Gorte e L. F. J. Broer publicaram na Physica 9 (p. 591) o resultado de uma experiência na qual tentaram, sem sucesso, medir ressonâncias nucleares.

3.4 Zavoisky

Em 1945, o físico russo E. Zavoisky apresentou no *Fiziologiocheskii Zhurnal 9* (p. 211; 245; 247) o resultado de experiências, nas quais observou a ressonância magnética

nuclear ao aplicar um campo magnético uniforme a sais (Cobre e Manganês) contendo íons divalentes.

3.5 Purcell, Torrey, Pound, Bloch e Bloemberg

Em 1946, os físicos norte-americanos Edward Mills Purcell (1912-1997; PNF, 1952), Henry Cutler Torrey (1911-1998) e R. V. Pound e, independetemente, Félix Bloch (1905-1983; PNF, 1982), W. W. Hansen e M. Packard publicaram artigos, respectivamente, na *Physical review 69*; 70 (p. 37; 127)[15,16], nos quais anunciaram que haviam descoberto efeitos de ressonância magnética nuclear em sólidos e líquidos. Na experiência realizada por Purcell, Torry e Pound o método utilizado foi o de obter a subtração de energia a um campo magnético oscilante por núcleos sujeitos a um campo magnético forte e fixo, método esse capaz de medir a freqüência Larmor, que é importante para a determinação do momento magnético dos núcleons. O material por eles utilizado foi a parafina, a qual contém muitos prótons, que neste caso há dois níveis de separação da freqüência ν. Por sua vez, Bloch, Hansen e Packard utilizaram um método semelhante descrito acima; porém, eles detectaram a ressonância magnética nuclear pela intensidade máxima de sinais induzidos em uma bobina detectora perpendicular quer ao campo magnético fixo, quer ao campo magnético oscilante.

3.6 Nafe, Nelson e Rabi

Em 1947, os físicos norte-americanos John Elliot Nafe (1914-1996) e Edward B. Nelson, e o austro-norte-americano Isidor Isaac Rabi publicaram um artigo na *Physical Review 71* (p. 914) [14], no qual apresentaram o resultado de uma experiência que indicava ser o **momento magnético do elétron** (μ_e) um pouco maior do que o **Magneton de Bohr** (μ_0). Resultado análogo a esse foi apresentado por D. E. Nagel, R. S. Julian e J. R. Zacharias

na *Physical Review 72* (p. 971), ambos eram trabalhos que falavam sobre estruturas hiperfinas [15].

3.7 Bloemberg, Purcell e Pound

Em 1948 Bloembergen, Purcell e Pound, apresentaram um trabalho sobre relaxação magnética nuclear, na *Physical Review 73* (679-712), onde a figura 11, ilustra o equipamento por eles utilizados[16].

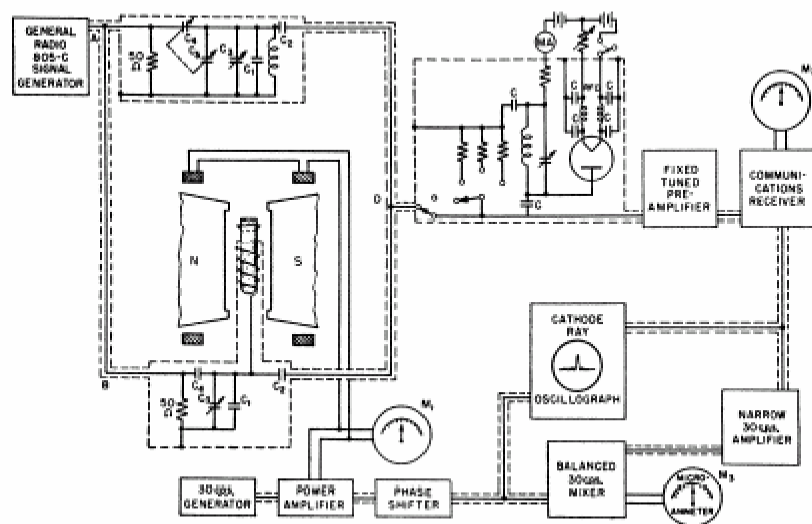


Figura 11: **A**parelho utilizado por Bloembergen, Purcell e Pound. O magneto utilizado foi um Societé Genovoise Watercooled.

3.8 Tomas, Driscoll e Hipple

Em 1949, H. A. Thomas, R. L. Driscoll e J. A. Hipple apresentaram, na *Physical Review* 75 (p. 902), o resultado de uma experiência na qual mediram a momento magnético do próton [17].

3.9 Anatole Abragam

Abragam, é o cientista mais citado em artigos relacionados com NMR devido ao seu célebre livro intitulado como "*The Principles of Nuclear Magnetism*" de 1935, [18]

3.10 Abragam e Pryce

Em 1949, os físicos, o francês Anatole Abragam e o inglês Maurice Henry lecorney Pryce apresentaram na *Nature* 163 (p.992) um a primeira tentativa de explicar o **magnetismo nuclear**.

Em 1950, Abragam e Pryce voltaram a tratar, nos *Proceedings of the Physical Society* 63 A (p. 409), do magnetismo nuclear.

3.11 Knitght

Em 1949, Knight observou que o sinal de RMN é dependente do ambiente químico onde o núcleo se encontra. Essa descoberta que levou ao rápido crescimento das aplicações da RMN, que agora é uma das técnicas mais usadas em química, física, materiais etc.

3.14 Hahn

Em 1950, E. L. Hahn apresentou na *Physical Review* 80 (p. 580) o resultado de uma experiência sobre ressonância nuclear. este experimento é conhecido como "Spin Echo" [19]. A seqüência Spin-Echo de Hahn é descrita da seguinte forma:

$$\mathbf{(90^o_x - \tau_e - 90^o_x - 2\tau_e - Acq)_n}$$

sendo esta uma das seqüência de pulsos mais importantes na espectroscopia de RMN. O experimento Spin-Echo causa o cancelamento de todas os efeitos que resulta de diferentes freqüências de Larmor, incluindo os de deslocamentos químicos e efeito produzido pelo campo magnético não uniforme através da amostra. Veja o depoimento de Slichter sobre o experimento,

"Hahn made the remarkable discovery that if he applied a second $\pi/2$ pulse a time t after the first pulse, miraculously there appeared another free induction signal at a time 2t after the initial pulse".

- C. P. Slichter [20]

A utilização do experimento de Spin–Echo, facilita a medição do parâmetro T_2, que está sujeito a dificuldades, mesmo no caso de um único conjunto de spins nucleares idênticos. Este consiste em realizar a refocagem das isocromatas de spin através de pulsos de 90º repetidamente. A descrição do aparelho utilizado por Hahn, pode ser visualizado Figura 12.

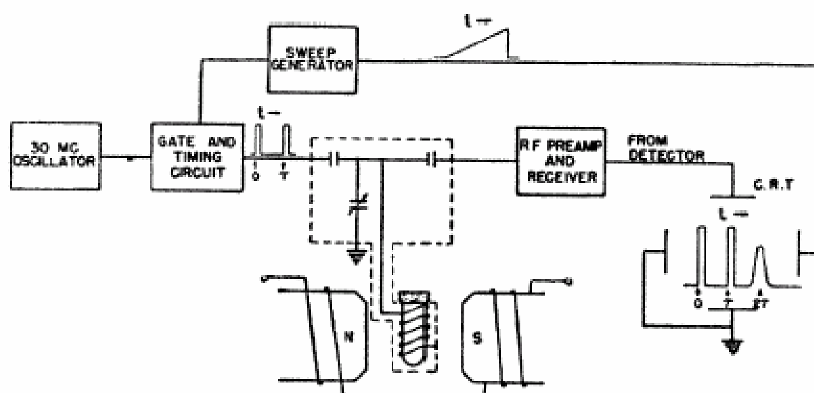


Figura 12: Instrumento utilizado por Hahn para obter spin-echoes

3.15 Carr-Purcell

Em 1954, H. Y. Carr e E. M. Purcell, publicaram na *Physical Review* 94 (630) um trabalho que extendeu um pouco mais a següência de pulsos de Hahn, conhecida como seqüência de Carr-Purcell. Esta seqüência de pulsos também gera echo e é consideralvelmente fácil de visualizar a seqüência de Hahn [21]. Veja a descrição do seu trabalho editado no artigo

"*A convenient variation of Hahn's spin-echo method is described. This variation employs a combination of pulses of different intensity or duration ("90-degree"and "180-degree" pulses). Meseurements of the transverse relaxation time T_2 in fluids are often severely compromised by molecular diffusion. Hanh's analysis of the effect of diffusion is reformulated and extend, and a new scheme for measuring T_2 is described which, as predicted by the extend teory, largely circumvents the diffusion effect*."

- Carr and Purcell [21]

a seqüência de pulsos Carr-Purcell é realizadas da seguinte forma

$$(90^o_x - \tau_e - 180^o - 2\tau_e - Acq)_n$$

podemos visualizar esta seqüência de pulso pelo gráfico em 3D adaptado do respectivo trabalho na Figura 13.

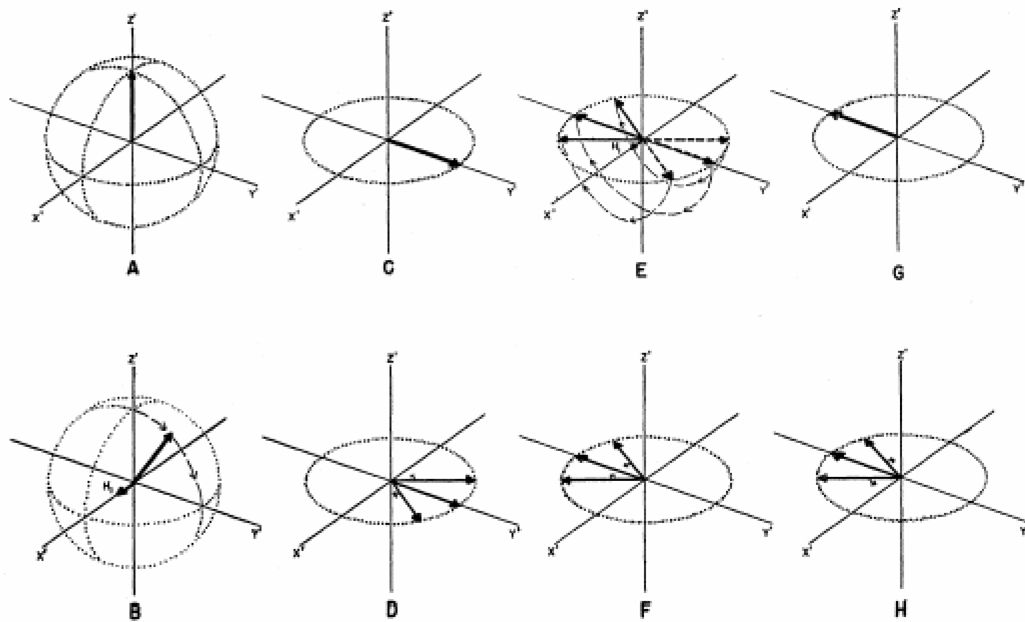


Figura 13: a formação de um Echo. Inicialmente o vetor momento magnético líquido está em equilíbrio em (A) paralelo ao campo externo. A rf é então aplicada. Logo a magnetização aparece em (B) e roda rapidamente em H_1. Ao final de um pulso de 90º o vetor momento magnético está no plano (C). Durante um período relativamente longo seguido da remoção de H_1 o vetor momento inicia-se a abrir vagarosamente como um leque (D). a um tempo $t = \tau$, um pulso de rf de H_1 é novamente aplicado e novamente o momento (E) inicia a rodar rapidamente sobre a direção do campo H_1. Neste tempo H_1 é aplicado justamente para satisfazer a condição de pulso de 180º . Isto implica que ao final de um pulso todo o incremento estarão de novo no plano equatorial.

3.16 Bloch e Purcell.

Em 1952, Bloch e Purcell receberam o prêmio Nobel de Física.

4 Primeiro Espectrômetro.

Em 1953 foi lançado o primeiro espectrômetro de RMN comercial de onda contínua (CW).

5 Ernest e Anderson

Em 1966 Ernest e Anderson introduziram a RMN pulsada e com transformada de Fourier para experimentos de alta resolução. Na época o Suíço Richard Ernst era um pós-doutorado, e foi orientado pelo Russel Varian a utilizar banda larga para obter uma maior sensibilidade no

espectrômetro de RMN. Ernst e Anderson adaptaram a máquina de RMN ao computador, de modo a obter e processar os dados dos experimentos. Após uma seqüência de pulso utilizada, era realizado a transformada de Fourier[22].

6 Espectrômetro com FT

Em 1970 Varian lançou primeiro espectrômetro de RMN com pulso e transformada de Fourier comercial[22].

7 Lauterbur e Mansfield

Em 1973, Lauterbur e Mansfield lançaram independentemente a idéia da tomografia por RMN [23].

8 RMN de Duas Dimensões.

Em 1975, Ernst et al realizaram experimentos de duas dimensões, baseados na idéia de Jeener (1971) [24].

9 Equações de Bloch.

As equações de Bloch descrevem a magnetização e a contribuição dos fenômenos de relaxação. As relaxações são conhecidas como *relaxação longitudinal* ou *tempo de relaxação spin-rede* (T_1) e *relaxação transversal* ou *tempo de relaxação spin-spin* (T_2) [25]. As três componentes da magnetização **M**, são expressas em termos de equações diferenciais:

$$\dot{M}_x - \gamma\left(M_y B_z - M_z B_y\right) + \frac{1}{T_2} M_x = 0$$

$$\dot{M}_y - \gamma\left(M_z B_x - M_x B_z\right) + \frac{1}{T_2} M_y = 0$$

$$\dot{M}_z - \gamma\left(M_x B_y - M_y B_x\right) + \frac{1}{T_1} M_z = \frac{1}{T_1} M_0$$

sendo M_Z, uma equação diferencial não homogênea. Atualmente podemos ver as soluções analíticas das equações diferenciais de Bloch[26].

10 Modelos de Camadas / Nº Mágicos

Em 1949, Maria Goeppert Mayer apresentou, na *Physical Review* 75 (p. 1969), a continuação de seu **modelo nuclear de camadas**, cujas primeiras idéias foram formuladas em 1948. Para chegar a esse modelo, Mayer observou que a ligação forte num núcleo atômico estável, caracterizado por um certo 'Número Mágico', deixava de sê-lo para um número imediatamente superior, exatamente como ocorre com a estrutura eletrônica dos átomos. Por exemplo, os gases nobres possuem um elevado **Potencial de Ionização** devido à existência de uma camada eletrônica completa. Contudo, nos átomos que apresentam um número imediatamente superior, como os alcalinos, aquele potencial é baixo. Segundo o modelo desenvolvido por Mayer, os núcleons (prótons e neutrôns) se movimentam no interior do núcleo, em órbitas individuais [camadas (shells)] em torno de um potencial médio, com simetria esférica. A idéia básica desse modelo é que o núcleon tem diferente energia na medida em que seu spin ($\vec{S}$) é paralelo ou antiparalelo com seu momento angular orbital ($\vec{l}$). Portanto, no interior do núcleo, o núcleon está sujeito a um forte potencial do tipo **interação spin-órbita**: C $\vec{l} \cdot \vec{S}$, onde **C** é uma constante arbitrária. Por outro lado, o número máximo de núcleons em cada camada é dado pelo **Princípio de exclusão de Pauli** [1, 27]

11 L. D. LANDAU

Em 1930, o físico russo Lev Davidovich Landau (1908-1968; PNF, 1962) apresentou na *Zeitscrift für Physik* 64 (p. 629) o seu célebre trabalho sobre o diamagnetismo, no qual fez um estudo quanto mecânico completo de elétrons, orbitais livres, colocados em um campo magnético. Desse modo, demonstrou que a suscetibilidade diamagnética χ de um gás de elétrons livres degenerado (sem spin) valia 1/3 da suscetibilidade paramagnética obtida por Pauli, em 1927, para um gás de elétrons livres degenerado (com spin). Além do mais, Landau demonstrou, também, que o momento de dipolo diamagnético apresenta uma forte periodicidade, sob a ação de um campo magnético externo. É oportuno destacar que, apesar desses importantes resultados obtidos por Landau, a questão da alta suscetibilidade diamagnética do bismuto permanecia inexplicável[8].

12 Proteção Magnética Nuclear em Átomos e Moléculas

Em 1941, Willis E. Lamb apresentou na *Physical Review* 60 (p. 817) a expressão inicial sobre a constante de proteção magnética. Neste trabalho o desenvolvimento da expressão da constante de proteção magnética (tensor proteção magnética) foi elegantemente realizada através dos fundamentos do eletromagnetismo clássico e obtida a referida expressão

$$H''(r)_z = \frac{eH}{3mc^2}\int \frac{dr'\,\rho(r)}{r'}$$

Onde H” é o campo secundário produzido pela orbital molecular quando irradiado por um pusado de rf, e= cargado e^- [28]. esta expressão é também demonstrada de uma forma mais didática por Vitor, M. S. Gil e Geraldes (p. 187) [29].

$$J = Neva$$

onde $Na = \rho$, onde ρ é a densidade de carga do sistema e J é densidade de corrente, como a carga eletrônica está circulando ao redor do núcleo, tem uma velocidade (ω x r) em cada ponto de coodenadas r, referidas ao núcleo como origem. Logo a densidade de carga pode ser expressa,

$$J = e\rho v$$

como ν = (ω x r),

$$\vec{J}(r) = e\rho(\omega \times \vec{r})$$

onde $\omega = \frac{e}{2m} B_0$

$$\vec{J}(r) = \frac{e^2}{2m} \rho\left(\vec{B}_0 \times \vec{r}\right) \qquad [1]$$

por Bio-Savart

$$d\vec{B}' = -\frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\vec{J} \times \vec{r}}{r^3} dv \qquad [2]$$

[1] em [2]

$$d\vec{B}' = -\frac{\frac{\mu_0}{4\pi}\left[-\frac{e^2}{2m}\rho\left(\vec{B}_0 \times \vec{r}\right)\right] \times \vec{r} dv}{r^3}$$

$$d\vec{B}' = -\frac{\mu_0 e^2}{8\pi m} \frac{\left(\vec{B}_0 \times \vec{r}\right) \times \vec{r}}{r^3} \rho dv$$

Em 1950, Norman F. Ramsey apresentou um trabalho na *Physical Review* 78, (699-703), o qual desenvolveu duas expressões para a proteção magnética nuclear. Como o campo magnético do núcleo não é igual ao campo externo aplicado devido ao campo secundário que surge do movimento dos elétrons na orbital molecular molécula. A expressão para a contribuição do elétron para o campo magnético foi mostrada consistindo em duas partes. A primeira é um termo simples que é semelhante à correção diamagnética desenvolvida por Lamb para átomos. O segundo é complicado surgindo do paramagnetismo de segunda-ordem e é análogo ao termo dependente nos elementos de matriz de freqüência na teoria do diamagnetismo molecular. Debaixo de circunstancias o termo paramagnético de segunda-ordem pode ficar muito grande. Desde que ambos termos são alterados quando o mesmo núcleo está em moléculas diferentes, eles explicam o efeito químico que foi informado por vários observadores em medidas de momentos nucleares pelo menos parcialmente e talvez completamente [30].

13 Spin do Carbono Treze ^{13}c

Em 1939, C. H. Townes e W. R. Smythe, publicaram um artigo na *Physical Review* 56 (1210), o qual relataram resultados de medidas realizadas do spin do ^{13}C, este experimento foi realizado com o enriquecimento da amostra em função da diferença de intensidade do ^{13}C e ^{12}C nos resultados. Neste trabalho Townes e Smythe comentam sobre o núcleo do ^{13}C que obedecia a estatística de Fermi-Dirac e fortemente indicava um spin 3/2 , isto estava em pleno desacordo com o spin ½ deste núcleo predito pelo modelo nuclear de Hartree [31].

14 Deslocamento Químico

Em 1951, Arnold e colaboradores, ao substituírem uma amostra de água por etanol, registraram 3 linhas de ressonância no lugar de apenas uma, como obtido para água. Analisando o resultado ficaram triste ao ver as três linhas que haviam aparecido, mau sabiam que estariam diante de uma grande descoberta. Mais tarde este fenômeno foi atribuído corretamente a estrutura molecular da substância, e é denominado atualmente de deslocamento químico, provindo do inglês, *chemical shift*. Os sinais de diferentes freqüências observados para o etanol apresentavam também diferentes intensidades, correspondentes às densidades de spins nucleares contidos no grupos químicos existentes na molécula, com intensidades 3:2:1, que respectivamente correspondem aos grupos CH_3, CH_2 e OH, Figura 14 [32].

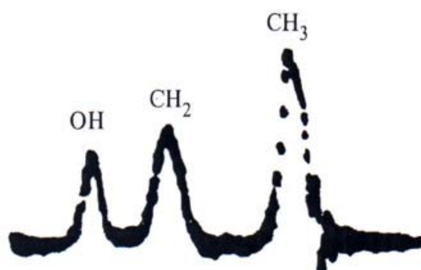


Figura 14: Experiência de Arnold, em 1951. Que mostra os deslocamentos de Ressonância Magnética Nuclear dos núcleos ^1H do álcool etílico.

O deslocamento químico tem a sua origem na interação das nuvens eletrônicas com o campo magnético externo aplicado. O campo externo aplicado induz uma circulação adicional dos elétrons nas nuvens eletrônicas, tal como a lei de Lenz para espiras na presença de um campo variável, as quais geram campos magnéticos locais secundários nos diferentes sítios dos núcleos atômicos.

15 Efeito Overhauser Nuclear-Noe

O efeito nuclear Overhauser consiste no aumento do sinal de um núcleo raro. Atualmente este fenômeno tem larga aplicação na obtenção de espectros de ^{13}C com desacoplamento de prótons, o qual permite o aumento da intensidade do sinal. O NOE varia para diferentes carbonos numa mesma molécula. Este fenômeno foi inicialmente estudado e descoberto por Albert, W. Overhauser estudando polarização em metais, parte deste trabalho foi publicado em 1953 na *Physical Review* 92 (p.411) [33] e mais tarde elegantemente chamado por Abragam de “efeito Overhauser” em um trabalho publicado em 1955 na *Physical Review* 98 (p. 1729) [34], este por sua vez fez uma linda citação sobre Overhauser, veja abaixo.

“*Overhauser tomou iniciativa em relatar um considerável aumento da polarização nuclear, que foi baseada explicitamente no modelo estatístico de Fermi (da concução de elétrons) e logo foi reconhecido por Félix Bloch (Phys. Rev. 1954), J. Korringa (Phys. Rev. 1954) e por ele mesmo (Phys. Rev. 1954), que a estatística de Fermi não era tão necessaria assim e consequentemente um efeito Overhauser pode ser esperado em substâncias paramagnéticas tão bem como em metais*”.

- A. Abragam[34]

17 Temperatura de Spin

A obtenção da temperatura de spin, T_S, é possível pois T_1 tanto do spin ***I*** quanto spin ***S*** são maiores que T_{1I}. Quando transfere-se a magnetização do reservatório do spin abundante ***I***, para os núcleos ***S***, há um aumento de magnetização M_S à custa de M_I. Na transferência de polarização temos que escolher qual das temperaturas devemos transferir a polarização do núcleo abundante ***I*** para o núcleo raro ***S***. no caso de spin 3/2, possui um tempo de vida curto, este tempo implica numa maior incerteza nos valores das energias destes estados, devido ao princípio de incerteza $\Delta t \cdot \Delta E \geq \hbar$. Veja a ilustração na Figura abaixo

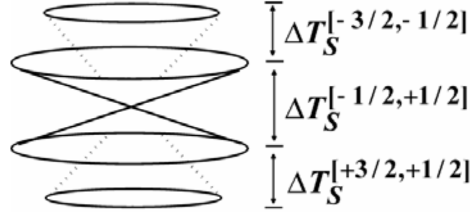


Figura 2.6: Níveis de energia e a variação da temperatura de spin, quando envolve núcleos com spin maior que ½. [35].

Neste processo de transferência de calor, nós conseguimos resfriar os spins do núcleo raro ***S*** devido à baixa temperatura em o núcleo abundante ***I*** se encontra. Quando resfriado o núcleo raro ***S***, este experimenta uma alta magnetização devido ao contato com o núcleo abundante ***I***, ganhando uma sensibilidade $\gamma_H / \gamma_C \approx 4$. Antes do pulso de 90º temos a temperatura da rede que é,

$$\frac{N_{(-1/2)}}{N_{(+1/2)}} = \exp\left(-\frac{\hbar\omega_0}{kT_L}\right) \cong (1-\omega_0\beta_L) \qquad [2.19]$$

e depois do pulso de 90º obtemos a temperatura de spin ,

$$\frac{N_{(-1/2)}}{N_{(+1/2)}} = \exp\left(-\frac{\hbar\omega_1}{kT_S}\right) \cong (1-\omega_1\beta_S) \qquad [2.20]$$

Lembrando que temos que igualar as equações de Boltzmann para mantermos a continuidade do processo e sabermos como adquirir a T_S do spin raro.

$$\exp\left(-\frac{\gamma\hbar IB_0}{kT_L}\right) = \exp\left(-\frac{\gamma\hbar IB_{eff}}{kT_S}\right) \qquad [2.21]$$

Utilizando a quantidade abaixo

$$\frac{B_0}{T_L} = \frac{B_1}{T_S} \rightarrow T_S = \frac{B_1}{B_0} T_L \qquad [2.22]$$

e a condição de Hartmann-Hahn

$$\gamma_I B_{1I} = \gamma_S B_{1S} \qquad [2.23]$$

substituindo B_{1I} em B_1, conseguimos a temperatura de spin do núcleo raro ***S***. Note que a temperatura do núcleo raro decai 4 vezes por causa da razão magnetogírica dos núcleos de ^{1}H e ^{13}C, resfriando consideravelmente o núcleo ***S***.

$$T_S^{CP} = \left(\frac{\gamma_S}{\gamma_I}\right) \frac{B_{1S}}{B_0} T_L \qquad [2.24]$$

Quanto ao ganho de magnetização podemos demonstrar através do conceito da Lei de Curie:

$$M_0(I) = C_I \frac{B_0}{T_L} \qquad [2.25]$$

temos aqui a magnetização inicial, onde

$$C_I = \left(\frac{\gamma_I^2 \hbar}{8k}\right) N_I \qquad [2.26]$$

Esta magnetização inicial $M_0(I)$ é transferida para o referencial rotativo pela operação de trancagem de spin (spin-locking), perdendo a situação de equilíbrio, devido a B_{1I} aplicado, ao longo da trancagem de spin realizamos o contato entre os spins ***I*** e ***S***. A representação da temperatura de spin:

$$\frac{C_I B_0}{T_L} = \frac{C_I B_{1I}}{T_S} \quad \frac{1}{T_S} = \frac{B_0}{B_{1I}} \frac{1}{T_L} \qquad [2.27]$$

E a magnetização do núcleo raro M_S depois do pulso é

$$M_S = C_S \frac{B_{1S}}{T_S^*} \qquad [2.28]$$

onde T_S^* é a Temperatura de spin, Substituindo $1/T_S$ e B_{1S} em M_S:

$$M_S = C_S \left(\frac{\gamma_I}{\gamma_S} \right) B_{1I} \frac{B_0}{T_L} \cdot \frac{1}{B_{1I}} \qquad [2.29]$$

temos a magnetização M_S do núcleo raro ***S***.

$$M_S = C_S \left(\frac{\gamma_I}{\gamma_S} \right) \frac{B_0}{T_L} \qquad [2.30]$$

ao comparar a magnetização $M_0(S)$ e M_S do núcleo raro S, podemos ver que há um ganho na sensibilidade de ~4 vezes. E este é o motivo pelo qual utilizamos desta técnica de RMN do estado sólido.

17 Técnicas de RMN no Estado Sólido

Magic **A**ngle **S**pinning – **MAS**

Em 1959, I. J. Lowe divulgou na *Physical Review Letters*, 2, (285-287) uma experiência de RMN utilizando amostras de Teflon e CaF_2 sob rotações rápidas. Através deste experimento Lowe conseguira observar as linhas de RMN das amostras sólidas rodando a uma velocidade angular ω_s e conseqüentemente apresentavam bandas laterais "aguçadas ou finas como ele dizia" a freqüências ω_s. Estas bandas laterais provinha da modulação da linha de ressonância que por sua vez eram adicionados as extremidades da linha de RMN[36]. A contribuição do movimento das extremidades era fraca para ser observada, por causa dos movimentos internos que possuem uma vasta freqüência espectral. Esta técnica que ele utilizara foi antes divulgada por ele juntamente com Norberg em 1957 na *Physical Review*, 107 (46) [37].

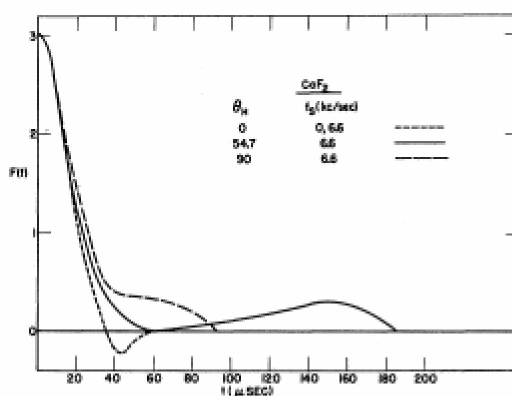


Figura 15: Free induction decays para amostras spinning e nonspinning de CaF_2. As curvas são corretas para não linearidade instrumental.

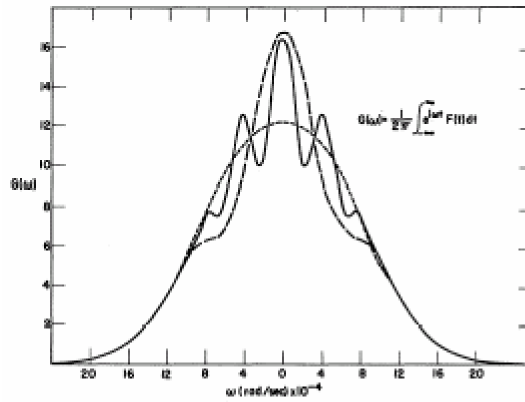


Figura 16: amostras spinning e nonspinning de CaF_2 e sua transformada de Fourier. O espectro da linha sólido (—) apresentaram bandas laterais $\theta_H = 54{,}7°$, os espectros de linhas semi-sólidas (— —) são das amostras colocados ao um ângulo$\theta_H = 90°$ e o espectro de linhas pontilhadas (----) foi realizado $\theta_H = 0°$.

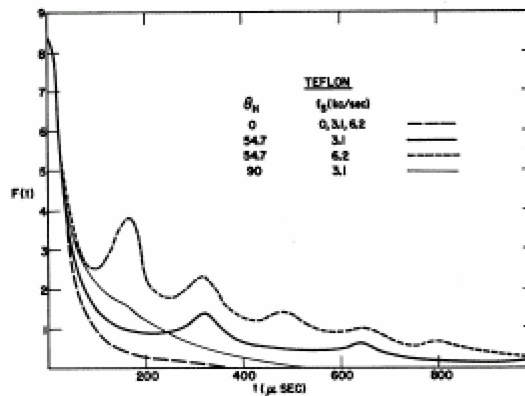


Figura 17: Free induction decays para amostras spinning e nonspinning de Teflon. As curvas são corretas para não linearidade instrumental.

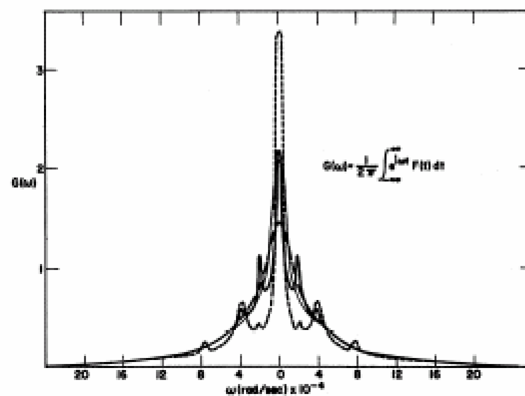


Figura 18: amostras spinning e nonspinning de CaF_2 e sua transformada de Fourier. O espectro da linha sólido (—) apresentaram bandas laterais $\theta_H = 54{,}7°$, os espectros de linhas semi-sólidas (——) são das amostras colocados ao um ângulo$\theta_H = 90°$ e o espectro de linhas pontilhadas (----) foi realizado $\theta_H = 0°$.

A medida das linhas das amostras girante (spinning) foi realizada pela observação do FID utilizando como standard o aparelho de Spin-Echo de Hahn. As amostras foram giradas a 7 Kc (Kcycles/sec = KHz) usando rotores (7 mm) em drivers com turbinas de ar. A orientação da amostra pode ser variada em relação ao campo aplicado *H* em $\theta_H = 0º$, 54,7º e 90º. As figuras 15, 16 e 17, 18 apresentam os FIDs das amostras de CaF_2 e Teflon e suas respectivas transformadas de Fourier respectivamente. Os resultados mostraram que os espectros de ressonância para as amostras girantes (spinning) e não-girantes (nonspinning) apresentaram os mesmo FID, quando colocadas a um ângulo $\theta_H = 0º$, mas quando estas foram colocadas sob $\theta_H = 54,7º$ os FIDs apresentam uma série de "echos rotacionais"a T_s, $2T_s$, etc. Para $\theta_H = 90º$, o FID foi visto como uma linha não resolvida.

Figura 19: Demonstração da proteção magnética do núcleo em estudo, o ângulo mágico é 54,47º. O ângulo mágico está entre o campo magnético externo e o eixo de qualquer amostra que está sob rotação. Figura Adaptada da referência [38].

18 Dupla Ressonância

Em 1962, os físicos S.R. Hartmann e E. L. Hahn publicaram o célebre trabalho sobre "*dupla ressonância*" na *Physical Review* 128 (p. 2042) [39], mais tarde referenciada como "*condição de Hartmann-Hahn*", que estabelece a relação entre um núcleo abundante (*a*) e um núcleo raro (*b*) no eixo rotatório para o mesmo tempo da dupla ressonância, este relação é dada da seguinte forma:

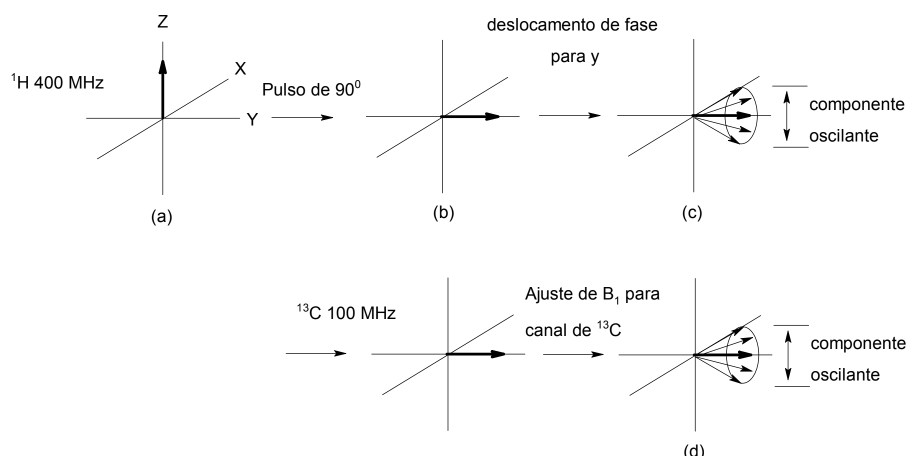


Figura 19: condição de Hartmann-Hahn

Abaixo uma breve descrição do artigo publicado por Hartamann e Hahn

"*A double nuclear resonance spectroscopy method is introduced which depends upon efects of magnetic dipolo-dipole coupling between two different nuclear species. In solids a minimum detectability of the order of 10^{14} to 10^{16} nuclear Bohr magnetons/cc of rare **b** nuclear species is predicted, to be measured in terms of the change in a strong signal displayed by an abundant **a** nuclear species. The **a** magnetization is first oriented by a strong rf field in the frame of reference rotating at its Larmor frequency. The **b** nuclear resonance is obtained simultaneously with a second rf field; and with condition that **a** and **b** spins have the same Larmor frequencies in their respective rotating frames, a cross relaxation will occur between the two spin systems*".

Hartmann & Hahn [39]

19 Polarização Cruzada

Em 1973 Pines, Gibby e Waugh divulgaram um trabalho no *Journal of Chemical Physics 59*, o qual tratava em relatar o ganho de sensibilidade de um dado núcleo raro ***S*** através da transferência de polarização de um núcleo abundante ***I*** [1, 40]. A técnica Polarização Cruzada - CP, consiste em otimizar os problemas relacionados com baixa abundância natural de núcleos raros. O efeito do CP é provocar um aumento da magnetização de núcleos raros do tipo ^{13}C em favor de núcleos abundantes, ^{1}H, facilitando (diminuindo) a relaxação spin-rede (T_1) e melhorando (aumentando) a relação sinal/ruído num fator

$\gamma_H / \gamma_C \approx 4$ [29, 38, 41-46]. Neste caso os núcleos abundantes ***I*** aproximam-se de um reservatório térmico, e a sua transferência de polarização para o núcleo raro ***S*** se dá por processo favorável, de natureza termodinâmica. Favorecendo um sistema de alta magnetização alinhada a um baixo campo magnético B_0 [29, 38]. Este contato térmico é estabelecido no chamado sistema girante de coordenadas, quando a condição de Hartmann-Hahn, $\gamma_H B_{1H} = \gamma_C B_{1C}$ é satisfeita através da aplicação de campos de r.f. para o núcleo ***I*** e ***S*** simultaneamente [39]. A Figura 20 apresenta uma demonstração deste reservatório térmico.

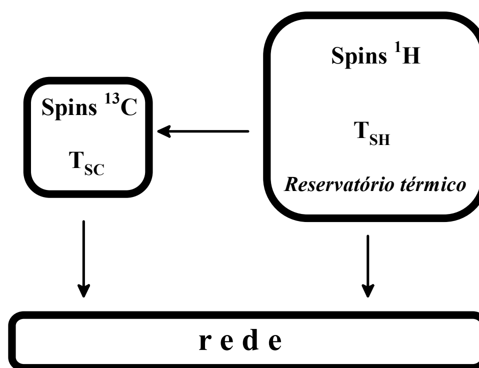


Figura 20: Representação de um reservatório térmico nuclear de prótons.

Quando ambos os sistemas de spins apresentarem as mesmas freqüências angulares ω_1 ($= \gamma B_1$), obtidas através do ajuste da intensidade B_1 no sistema de coordenadas girantes, a condição de Hartmann-Hahn é satisfeita, e a transferência de polarização é permitida[39]. O sistema girante de coordenadas é um sistema que gira com a freqüência de ressonância de cada núcleo em particular em torno de $\vec{B}_0$. Em tal sistema, a freqüência de precessão de Larmor γB_0 é eliminada, o que significa o desaparecimento de $\vec{B}_0$. O único campo magnético que age sobre cada spin é o campo de RF estático, neste referencial, e tem o mesmo papel de $\vec{B}_0$ no sistema de referência do laboratório. Neste caso, pode-se observar que a condição de Hartmann-Hahn significa que os dois núcleos terão a mesma freqüência de Larmor em seus respectivos sistemas girantes de coordenadas, $\omega_{1H} = \omega_{1C}$. Veja a ilustração da seqüência de pulso do processo na Figura 21.

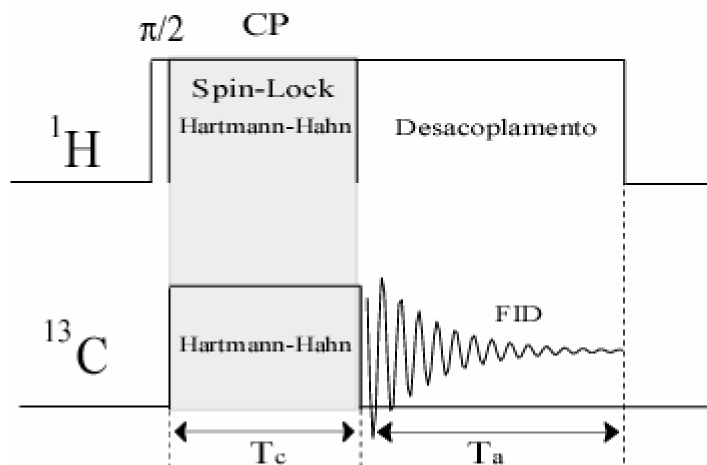


Figura 21: Sequência de pulso Polarização cruzada estabelecimento da condição de Hartmann-Hahn $\omega_{1H} = \omega_{1C}$. Tc é o tempo de contato térmico, Ta é o tempo de aquisição.

20 Desacoplamento Dipolar

A técnica de Desacoplamento Dipolar Heteronuclear (DEC) foi proposta originalmente por Sarles e Cotts [47]. O desacoplamento é feito através da redução do B_{eff} produzido pelo dipolo magnético do núcleo ***I*** (abundante) ao longo da direção z, apartir da aplicação de uma r.f. (seletiva). A interação para o caso do ^{13}C (abundância ~1%) é do tipo heteronuclear ^{1}H-^{13}C diretamente ligados ou próximos. O desacoplamento de núcleos diretamente ligados ^{1}H-^{13}C é incompleta, mas é total para núcleos separados.

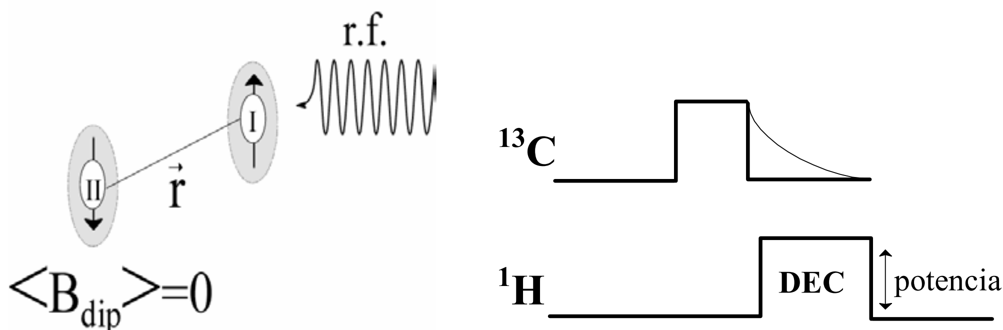


Figura 21: Figura ilustrativa do desacoplamento dipolar campo médio produzido pelo núcleo abundante rotulado como I, levando o campo médio do núcleo raro II a zero.

21 Combinação das Três Técnicas

Em 1977 Schaefer e Stejskal utilizaram a combinação de três técnicas, CP, DEC e MAS em apenas um experimento de alta resolução em sólidos[41, 48]. A problemática da combinação das técnicas convencionais de RMN do estado sólido, é quando utilizamos o CP e MAS juntos num mesmo experimento, pois precisamos ficar atentos quanto a velocidade de rotação ω_R, a qual pode influenciar na condição de Hartmann-Hahn e influenciar na temperatura da amostra[35, 38]. Por outro lado, esta combinação resulta na espectroscopia de RMN de alta resolução do estado sólido[42].

Biomolecular NMR - short history ~ 1985 first protein structure.

22 Echo Quadrupolar em Sólidos

Em 1969 Weissman e Bennet , publicaram um trabalho na *Physical Review 181* , onde eles introduzem um experimento chamado echo quadrupolar sólido [49].

23 Formação das imagens de Ressonância Magnética.

Em 1971 Damadian[1] mostrou que diferentes tipos de tecidos e tumores possuíam diferentes tempos de relaxação. Este fato motivou os cientistas a considerarem a ressonância magnética como uma técnica de elevado potencial diagnóstico e a procurarem meios de obter imagens do interior de corpos opacos.

Para construir uma imagem o elemento chave é saber de que região da amostra provém cada sinal de RMN adquirido. Aproveitando a relação de Larmor, Lauterbur[2], em 1973, usou um campo magnético com comportamento espacial conhecido para "codificar" o sinal de ressonância magnética. Desta forma foram obtidas as primeiras imagens de RMN

com o método de *back projection*, já utilizado na tomografia de raio X. Em 1975, Ernst e colaboradores[3] propuseram realizar uma codificação completa usando o formalismo da transformada de Fourier (TF), levando em consideração a freqüência e a fase do sinal. Pouco depois, muitos outros trabalhos pioneiros[4-6] mostraram, na prática, a viabilidade desta técnica usada até hoje.

1.2.1 Gradientes de campo magnético.

O novo elemento codificador do sinal é um campo magnético não homogêneo e variável no tempo. Este campo tem uma componente paralela ao B_0 (eixo z) com dependência espacial linear, que é sobreposta ao mesmo. Para poder representar as 3 orientações espaciais de um objeto, são utilizados os gradientes de campo nas 3 direções ortogonais (Figura 6). As bobinas encarregadas de gerar esta distribuição de campo são denominadas bobinas de gradiente (Figura 6). Desta maneira, a componente z do campo resultante fica expressa como:

$$B_z(\vec{r},t) = B_0 + \vec{G}(t)\cdot\vec{r} \qquad (24)$$

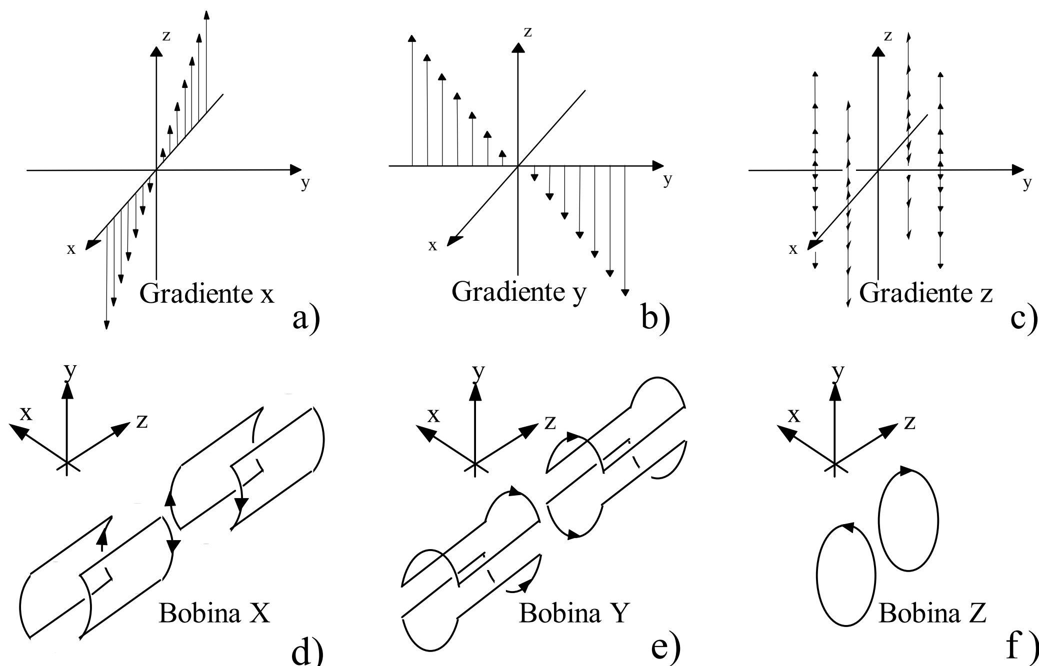


Figura 6- Diagrama esquemático dos campos de gradiente magnético nas direções três direções: x, y, z (a-c), e as bobinas que são utilizadas para gerá-los (d-e).

Assim, cada conjunto de *spins* localizados em uma posição diferente, terá uma freqüência de precessão diferente, dada pela expressão:

$$\omega(\vec{r},t) = \omega_0 + \gamma \cdot \vec{G}(t) \cdot \vec{r} \quad (25)$$

A freqüência de precessão não é a única variável que passa a ter uma dependência espacial. Após um dado tempo de aplicação de qualquer gradiente, o acúmulo de fase também será uma função da posição. Deste modo, estas duas variáveis formam as bases da codificação espacial (Figura 7).

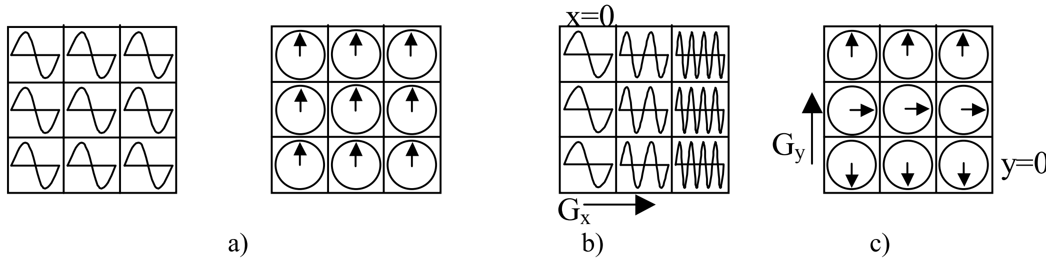


Figura 7- Codificação bidimensional de um objeto mediante a aplicação de campos de gradientes: a) Sem gradientes b) Codificação ao longo do eixo x mediante a variação da freqüência durante a ação do gradiente (G_x), b) Codificação ao longo do eixo y pelas diferentes fases acumuladas após um tempo de aplicação do gradiente (G_y).

O gradiente de campo introduzido corresponde ao termo $\Delta B(\vec{r},t)$ da equação (22) . Deste modo, supondo um gradiente constante, esta equação pode ser reescrita como:

$$S(t) = A \cdot \iiint_V M_0(\vec{r}) \cdot e^{-\frac{t}{T_2^*}} \cdot e^{i \cdot \gamma \cdot \vec{G} \cdot \vec{r} \cdot t} \cdot d^3 r \quad (26)$$

1. DAMADIAN, R. Tumor Detection by NMR. *Science*, v.171, p.1151-1153, 1971.

2. LAUTERBUR, P. Image formation by induced local interactions examples employing Nuclear Magnetic Resonance. *Nature*, v.242, p.190-191, 1973.

3. KUMAR, A.; WELTI, D.; ERNST, R.R. NMR Fourier Zeugmatography. *J. Magn. Reson.*, v.18**,** p.69-83, 1975.

4. DAMADIAN, R.; GOLDSMITH, M.; MINKOFF, L. FONAR image of live human body. *Physiol. Chem. Phys.*, v.9, p.97-100, 1977.

5. MANSFIELD, P.; PYKETT, I. L. Biological and medical imaging by NMR. *J. Magn Reson.*, v.29, p.355-373, 1978.

6. EDELSTEIN, W. A. et al Spin warp NMR imaging and applications to human whole-body imaging. *Phys. Med. Biol.*, v.25, p.751-756, 1980.

23 Análises médicas utilizando campo magnético terrestre.

Béné, G. J

24 Ressonância Magnética Contemporânea.

Ressonância Magnética Nuclear Contemporânea são novas técnicas que baseiam na seqüência de pulsos. A vantagem de se usar pulsos para excitação dos núcleos é que a componente de freqüência de cada pulso tem a propriedade de excitar simultaneamente todos os núcleos em um mesmo isótopo[50]. As técnicas modernas de RMN não se utilizam de apenas um pulso, mas sim de uma seqüência de pulsos que servem para manipular os spins . Atualmente a RMN é multinuclear com a possibilidade de se analisar qualquer isótopo com $I > 0$. Técnicas como INEPT, DEPT, INADEQUATE, DANTE, são usadas principalmente no estudo dos núcleos ^{13}C e ^{15}N.

Em 1991 R. Ernst - Nobel de Química pelas contribuições no desenvolvimento da RMN pulsada e multidimensional [22].

24.1 Neil Gershengeld e Isaac Chuang

Em 1997 Neil Gershengeld e Isaac Chuang utilizam a espectroscopia de RMN para o estudo da Computação Quântica.

24.2 Jones e Mosca

Em 1998 Jones e Mosca faz a primeira demonstração experimental do algoritmo de Deutsch por meio da espectroscopia de RMN.

23.4

Em 1998 Neil Gershengeld e Isaac Chuang juntamente com Kubinec demonstram através da espectroscopia de RMN o algoritmo de Grover.

23.5 K Wutrich

Em 2002, K Wutrich – Nobel de Química pelo desenvolvimento da RMN em proteínas.

23.6 Lauterbur e Mansfield

Em 2003 Lauterbur e Mansfield – Nobel de Fisiologia e Medicina pelo desenvolvimento da Tomografia por RMN.

24 Agradecimentos:

Ao grande Pesquisador e Historiador de Física José Filardo Bassalo, da Universidade Federal do Pará, pelos livros e bibliografias cedidas.

25 REFERÊNCIAS:

1. Bathista, A.L.B.S. and J.S. Nogueira. *Elementos Históricos da Ressonância Magnética Nuclear*. in *VII Jornada Brasileira de Ressonância Magnética Nuclear*. 2002. Maringá-PR.
2. Bassalo, J.M.F., *Nascimento da Física (1901-1950)*. 2000, Belém.
3. Barrow, G.M., *Physical-Chemistry*. 1961, NY: McGraw-Hill. 649.
4. Eisberg, R. and R. ResnicK, *Física Quântica*. 15 ed. 1979, Rio de Janeiro: Ed. Campus.
5. Born, M., *Física Atômica*. 1986, Lisboa: Fundação Colouste Gulbenkian. 557.
6. Gardner, J.H. and E.M. Purcell, *A Precise Determination of the Proton Magnetic Moment in Bohr Magnetons.* Physical Review, 1949. **76**: p. 1262.
7. Barnett, J.L., *Models to Illustrate Gyromagnetic and Electron-Inertia Effects.* Am. Phys. Teacher, 1937. **5**(1): p. 1-6.
8. Bassalo, J.M.F., *Nascimento da Física.* Rev. Bras. de Ens. de Fís., 1998. **20**(1).
9. Margeneau and W.W. Watson, Review of Modern Physics, 1936. **8**: p. 22.
10. Rabi, I.I., J.M.B. Kellogg, and J.R. Zacharias, Physical Review, 1934. **46**: p. 157.
11. Rabi, I.I., *Space Quantization in a Gyrating Magnetic Field.* Physical Review, 1937. **51**: p. 652-654.
12. Rabi, I.I., et al., *A New Method of Measuring Nuclear Magnetic Moment.* Physical Review, 1939. **53**: p. 318.
13. Rabi, I.I., et al., *The Molecular Beam Resonance Method for Measuring Nuclear Magnetic Moments.* Physical Review, 1939. **55**: p. 526-535.
14. Nafe, J.E.N., E. B. Rabi, I. I., *The Hyperfine Structure of Atomic Hydrogen and Deuterium.* Physical Review, 1947: p. 914-915.
15. Nagle, D.E., R.S. Julian, and J.R. Zacharias, Physical Review, 1947. **72**: p. 914.
16. Bloembergen, N., Purcell, E. R., Pound, R. V., *Relaxation Effects in Nuclear Magnetic Resonance Absorption.* Physical Review, 1948. **73**(7): p. 679-712.
17. Thomas, H.A., R.L. Driscoll, and A. Hipple, *Measurement of the Proton Moment in Absolute Units.* Physical Review, 1949. **75**: p. 902-903.
18. Abragam, A., *Principles of Magnetism*. 1935: Oxford.
19. Hahn, E.L., *Spin Echoes.* Physical Review, 1950. **80**(15): p. 580-594.
20. Slichter, C.P., *Principles of Magnetic Resonance*. 3rd ed. Solid-State Sciences 1. 1990, New York: Springer-Verlag. 653.
21. Carr, H.Y. and E.M. Purcell, *Effects of Diffusion on Free Precession in Nuclear Magnetic Resonance Experiments.* Physical Review, 1954. **94**(3): p. 630-638.
22. Winslow, W., *Fifity Years of Innovative Excellence: A History of Varian Associates inc., from 1948 to 1998*. 1998, Palo Alto: Santa Clara Valley Historical Association. 96.

23. Cox, S.F.J., et al., *Invivo Nmr Imaging in Medicine - the Aberdeen Approach, Both Physical and Biological - Discussion.* Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series B-Biological Sciences, 1980. **289**(1037): p. 530-533.
24. Muller, L., A. Kumar, and R.R. Ernst, *2-Dimensional C-13 Nmr-Spectroscopy/Copy.* Journal of Chemical Physics, 1975. **63**(12): p. 5490-5491.
25. Bloch, F., *Nuclear Induction.* Physical Review, 1946. **70**(7-8): p. 460-474.
26. Madhu, P.K. and A. Kumar, *Bloch Equations Revisited: New Analytical Solutions for the Generalized Bloch Equations.* Concepts in Magnetic Resonance, 1997. **9**(1): p. 1-12.
27. Mayer, M.G., *On Closed Shells in Nuclei II.* Physical Review, 1949: p. 1969-1970.
28. Lamb, W.E., *Internal Diamagnetic Fields.* Physical Review, 1941. **60**: p. 817-819.
29. Gil, V.M.S. and C.F.G.C. Geraldes, *Ressonância Magnética Nuclear: Fundamentos, Métodos e Aplicações*. 1987, Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian. 1012.
30. Ramsey, N.F., *Magnetic Shielding of Nuclei in Molecules.* Pysical Review, 1950. **78**(6): p. 609-703.
31. Townes, C.H. and W.R. Smythe, *The Spin of Carbon Thirteen.* Physical Review, 1939. **56**: p. 1210-1213.
32. Arnold, J.T., S.S. Dharmatti, and M.E. Packard, *Chemical Effects on Nuclear Induction Signals from Organic Compounds.* Journal of Chemical Physics, 1951. **19**(4): p. 507-507.
33. Overhauser, A.W., Physical Review, 1953. **92**: p. 411.
34. Abragam, A., Physical Review, 1955. **98**: p. 1729.
35. Bathista, A.L.B.S., *Ressonância Magnética Nuclear no Estado Sólido CP/MAS/DEC - http://geocities.yahoo.com.br/andrebathista/*. 2003.
36. Lowe, I.J., *Free Induction Decays of Rotating Solids.* Physical Review Letters, 1959. **2**(7): p. 285-287.
37. Lowe, I.J. and R.E. Norberg, Physical Review, 1957. **107**: p. 46.
38. Stejskal, E.O. and J.D. Memory, *High Resolution NMR in the Solid State*. 1994, New York. 189.
39. Hartmann, S.R. and E.L. Hahn, *Nuclear Double Resonance in the Rotating Frame.* Physical Review, 1962. **128**(5): p. 2042-2053.
40. Pines, Gibby, and J.S. Waugh, Journal of Chemical Physics, 1973. **59**.
41. Stejskal, E.O., J. Schaefer, and J.S. Waugh, *Magic-Angle Spinning and Polarization Transfer in Proton-Enhanced NMR.* Journal of Magnetic Resonance, 1977. **28**: p. 105-112.
42. Silvestri, R.L. and J.L. Koenig, *Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectrometry to Solid Polymers.* Analytica Chimica Acta, 1993. **283**: p. 997-1005.
43. Bonagamba, T.J., *Espectroscopia de Alta Resolução em Sólidos por Ressonância Magnética Nuclear*, in *Instituto de Física de São Carlos*. 1991, Universidade de São Paulo: São Carlos.
44. Freitas, J.C.C., *Espectroscopia de Alta Resolução por Ressonância Magnética Multinuclear aplicada ao Estudo de Zeólitas*, in *Instituto de Física de São Carlos*. 1994, Universidade de São Paulo: São Carlos.
45. Chandrakumar, N. and S. Subramanian, *Modern Techniques in High-Resolution FT-NMR*. 1987, New York: Springer-Verlag. 388.
46. Koenig, J.L., *Spectroscopy of Polymer*. 1992, Washington: American Chemical Society. 328.
47. Sarles, L.R. and R.M. Cotts, *Double Nuclear Magnetic Resonance and the Dipole Interacations in Solids.* Physical Review, 1958. **111**(3): p. 853-859.
48. Bonagamba, T.J., *Supressão de Bandas Laterais em Experimentos de RMN com Rotação em Torno do ângulo Mágico*, in *Departamento de Física e Informática*, Universidade de São Paulo: São Carlos. p. 82.

49. Weisman, I.D. and L.H. Bennet, *Quadrupolar Echoes in Solids.* Physical Review, 1969. **181**(3): p. 1341-1352.
50. Colnago, L.A. and P.R. Seidl, *A Moderna Espectroscopia de RMN.* Revista de Química Industrial, 1986: p. 108-112.